

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 471 987 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91112153.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 19/045, C07C 17/02**

(22) Anmeldetag: **20.07.91**

(30) Priorität: **20.08.90 DE 4026282**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.92 Patentblatt 92/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

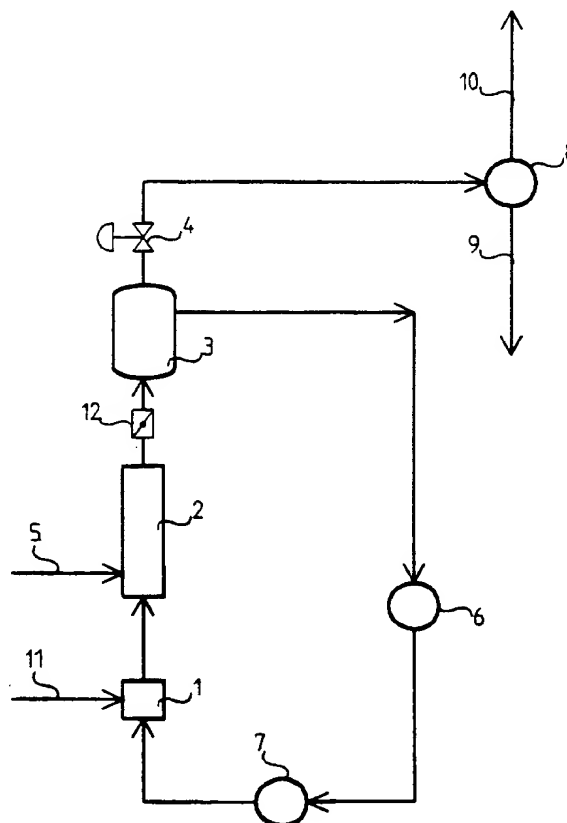
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Rechmeier, Gerhard, Dr.**
Bertolt-Brecht-Strasse 66
W-5042 Erftstadt(DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan mit Wärmerückgewinnung.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan mit Wärmerückgewinnung aus äquimolaren Mengen von Ethylen und Chlor in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel in Gegenwart eines Tetrachloroferrat(1-)-Katalysators bei einer Temperatur von 75 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 15 bar in einer Reaktionszone angegeben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer vorgeschalteten Mischzone das Chlorgas im umlaufenden 1,2-Dichlorethan löst, in der nachgeschalteten Reaktionszone das Ethylengas in feindisperser flüssiger Phase mit einem Blasendurchmesser von maximal 2,0 mm umsetzt, diese feindisperse flüssige Phase mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 1 m/s bei einer Verweildauer von 2,5 bis 25 Sekunden, berechnet auf die flüssige Phase, die Reaktionszone durchströmen läßt, und danach das gebildete hochreine 1,2-Dichlorethan, welches weniger als 500 ppm chlorierte Nebenprodukte enthält, über eine Entspannungsverdampfung gasförmig abzieht.

Eine geeignete Vorrichtung zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan besteht aus einem Mischer 1 mit Chloreinleitung 11, einem "Statischen Mischer" 2 mit Ethyleneinleitung 5, einem Entspannungsgefäß 3, einer Umwälzpumpe 6 und einem Wärmetauscher 7, wobei der Mischer 1, der "Statische Mischer" 2, das Entspannungsgefäß 3, die Umwälzpumpe 6 und der Wärmetauscher 7 strömungsmäßig miteinander verbunden sind, das Entspannungsgefäß 3 über eine Drossel 4 mit einem Kondensator 8 verbunden ist und vom Kondensator eine Produktabfuhrleitung 9 sowie eine Abgasleitung 10 abgehen.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan mit Wärmerückgewinnung durch Umsetzung von Ethylen und Chlor in flüssigem 1,2-Dichlorethan in Gegenwart eines speziellen Katalysators, wobei unerwünschte andere chlorierte Produkte nur in unwesentlichen Mengen entstehen, so daß das gebildete 1,2-EDC nicht destillativ gereinigt werden muß. Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird angegeben.

Die katalytische Anlagerung von Chlor an Ethylen in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel verläuft in 3 Stufen:

1. Lösung des gasförmigen Chlors in 1,2-Dichlorethan
2. Lösung des gasförmigen Ethylens in 1,2-Dichlorethan
3. Reaktion der gelösten Reaktanten zu 1,2-Dichlorethan.

Während die Stufen 1 und 3 schnell ablaufen, verläuft die Stufe 2, wahrscheinlich wegen der nur geringen Löslichkeit von Ethylen in 1,2-Dichlorethan, langsam und ist deshalb die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsstufe. Aus diesem Grund erfolgte in der Technik bisher die 1,2-Dichlorethan-Herstellung in Reaktoren, die aus einem Hauptreaktor, mit ausreichender Verweilzeit, und einem Nachreaktor, zur vollständigen Umsetzung des Ethylens, bestanden.

Nach dem Vorschlag der EP-0 080 098 B1 (CA-1 221 708) werden Chlor und Ethylen gasförmig in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel in einem Doppel-Schlaufenreaktor mit Nachreaktor umgesetzt. Im Hauptreaktor ist zur Feinverteilung der Reaktionsgase eine mit Füllkörpern beschickte Mischzone angeordnet. Die Reaktionszeit ist mit 1 bis 15 Stunden angegeben. Die Reinigung des 1,2-Dichlorethans erfolgt in nachgeschalteten Destillationskolonnen.

Für die 1,2-Dichlorethan-Herstellung wird in der EP-0 111 203 A1 (US-A-4.774.373) ein spezieller Katalysator angegeben, bei dessen Einsatz nur eine geringe Korrosionsrate an den Stahloberflächen der Vorrichtungsteile resultiert. Dieser spezielle Katalysator besteht aus wasserfreiem Tetrachloroferrat (1-), dessen Kation ein Alkali-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion ist.

Es bestand somit die Aufgabe, die bekannten Arbeitsweisen und Vorrichtungen in dem Maße zu verändern, daß die Bildung der gesamten chlorierten Nebenprodukte im 1,2-Dichlorethan unter einem Wert von 500 ppm liegt und sowohl die Installation eines großen Haupt- und Nebenreaktors als auch eine destillative Nebenproduktabtrennung entfallen und die Reaktionsenthalpie in variabler Weise für andere Verfahren vollständig zur Verfügung gestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfah-

ren zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan mit Wärmerückgewinnung aus äquimolaren Mengen von Ethylen und Chlor in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel in Gegenwart eines Tetrachloroferrat(1-)-Katalysators bei einer Temperatur von 75 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 15 bar in einer Reaktionszone, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer vorgeschalteten Mischzone das Chlorgas im umlaufenden 1,2-Dichlorethan löst, in der nachgeschalteten Reaktionszone das Ethylengas in feindisperser flüssiger Phase mit einem Blasendurchmesser von maximal 2,0 mm umsetzt, diese feindisperse flüssige Phase mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 1 m/s bei einer Verweildauer von 2,5 bis 25 Sekunden, berechnet auf die flüssige Phase, die Reaktionszone durchströmen läßt, und danach das gebildete hochreine 1,2-Dichlorethan, welches weniger als 500 ppm chlorierte Nebenprodukte enthält, über eine Entspannungsverdampfung gasförmig abzieht.

Das Verfahren kann weiterhin wahlweise noch dadurch gekennzeichnet sein, daß der Blasendurchmesser des Ethylengases kleiner als 1,5 mm ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nunmehr ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan angegeben. Nach einer Entspannungsverdampfung wird das gasförmige 1,2-Dichlorethan kondensiert und fällt in einer Reinheit von mehr als 99,95 Gew.-% an. Es enthält als wesentlichen Nebenbestandteil 1,1,2-Trichlorethan. Die bei der Kondensation freigesetzte Wärme kann beispielsweise zur Destillation von 1,2-Dichlorethan, welches nach dem Oxichlorierungsverfahren erhalten wird, genutzt werden. Die sonst bei der 1,2-Dichlorethan-Herstellung nach dem Direktchlorierungsverfahren benötigten Destillationskolonnen zur Leichtsieder- und Hochsiederabtrennung entfallen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vollständig. Dadurch werden sowohl die entsprechenden Investitionskosten als auch Betriebskosten eingespart. Die Ausbeuten an 1,2-Dichlorethan betragen 99,7 %, bezogen auf C₂H₄, und 99,7 %, bezogen auf Cl₂.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Feinverteilung des Ethylengases von ausschlaggebender Bedeutung. Es reicht nicht aus, das Ethylengas in feinverteilter Form in das 1,2-Dichlorethan einzudüsen, da die Ethylengasbläschen schnell zu großen Blasen zusammenwachsen und dann die Reaktionsgeschwindigkeit stark absinkt. Deshalb ist dafür Sorge zu tragen, daß die Vereinigung zu größeren Ethylengasblasen verhindert wird. Diese Feinverteilung des Ethylengases wird in sogenannten "Statischen Mischern" erreicht, wie sie in Chemie-Ingenieur-Technik 52 (1980), Nr. 4, Seiten 285 bis 291, beschrieben sind.

Es wird weiter eine Vorrichtung zur Durchfüh-

nung des Verfahrens angegeben, die gekennzeichnet ist durch einen Mischer 1 mit Chloreinleitung 11, einen "Statischen Mischer" 2 mit Ethyleneinleitung 5, ein Entspannungsgefäß 3, eine Umwälzpumpe 6 und einen Wärmetauscher 7, wobei der Mischer 1, der "Statische Mischer" 2, das Entspannungsgefäß 3, die Umwälzpumpe 6 und der Wärmetauscher 7 strömungsmäßig miteinander verbunden sind, das Entspannungsgefäß 3 über eine Drossel 4 mit einem Kondensator 8 verbunden ist und vom Kondensator 8 eine Produktabflußleitung 9 sowie eine Abgasleitung 10 abgehen.

Die Vorrichtung kann wahlweise noch dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) ein "Statischen Mischer" 2 mit schräger Stegumströmung eingesetzt wird,
- b) die Bleche im "Statischen Mischer" 2 gelocht, geschlitzt, gezackt und/oder gewellt sind,
- c) die Bleche mäandernde Kanäle oder sich kreuzende Kanäle bilden,
- d) zwischen dem "Statischen Mischer" 2 und dem Entspannungsgefäß 3 eine Druckhaltung 12 angeordnet ist,
- e) anstelle der Druckhaltung 12 das Entspannungsgefäß 3 8 bis 12 m oberhalb des "Statischen Mischers" 2 angeordnet ist.

Der auf diese Weise im "Statischen Mischer" 2 erhöhte Druck verhindert ein Sieden des 1,2-Dichlorethans in der Reaktionszone, wodurch eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten würde.

Das Verfahren und die Vorrichtung zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan werden im folgenden anhand der beiliegenden Zeichnung näher erläutert.

Das Entspannungsgefäß 3, der Wärmetauscher 7, die Mischzone 1 sowie der "Statische Mischer" 2 werden mit 1,2-Dichlorethan gefüllt und mit der Umwälzpumpe 6 wird ein 1,2-Dichlorethanstrom von 200 m³/h eingestellt. Durch die Leitung 11 werden 2867 kg/h Chlorgas in die Mischzone 1 dosiert. Die Mischzone 1 ist in der Art einer Mischdüse ausgebildet. Das mit Chlor beladene 1,2-Dichlorethan enthält 0,2 Gew.-% NaFeCl₄ als Katalysator und strömt in den "Statischen Mischer" 2, in den durch Leitung 5 1134 kg/h Ethylengas dosiert werden. Als "Statischer Mischer" 2 wird ein 3 m langer SMV-Mischer der Firma Sulzer, Winterthur/Schweiz, mit gewellten Blechen, die offene, sich kreuzende Kanäle bilden, eingesetzt.

Der Ethylengasblasendurchmesser betrug 1,0 bis 1,5 mm; das 1,2-Dichlorethan durchströmt den "Statischen Mischer" 2 mit einer Geschwindigkeit von 0,4 m/s.

Nach Einstellen des stationären Zustandes im Kondensator 8 werden 7,5 m³/h Wasser auf 60 °C erwärmt; im Wärmetauscher 7 werden weitere 20,0 m³/h Wasser auf 96 °C erwärmt. Der 1,2-Dichlo-

rethankreislauf wird bei 125 °C und einem Druck von 4 bar betrieben. Aus dem Entspannungsgefäß 3 wird über eine Standregelung das gebildete 1,2-Dichlorethan durch die Drossel 4 gasförmig in den Kondensator 8 geleitet. Stündlich werden 3997 kg 1,2-Dichlorethan durch den Dichlorethanabfluß 9 abgezogen. Durch die Abgasleitung 10 werden nichtkondensierbare Gase zu einer Verbrennung geleitet.

Das produzierte 1,2-Dichlorethan enthält als chlorierte Verunreinigungen noch:

400 ppm 1,1,2-Trichlorethan

50 ppm 1,1-Dichlorethan

5 ppm 1,2-Dichlorethylen-trans

Die Ausbeute beträgt

99,7 %, bezogen auf C₂H₄

99,7 %, bezogen auf Cl₂.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem 1,2-Dichlorethan mit Wärmerückgewinnung aus äquimolaren Mengen von Ethylen und Chlor in 1,2-Dichlorethan als Lösemittel in Gegenwart eines Tetrachloroferrat(1-)-Katalysators bei einer Temperatur von 75 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 15 bar in einer Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer vorgeschalteten Mischzone das Chlorgas im umlaufenden 1,2-Dichlorethan löst, in der nachgeschalteten Reaktionszone das Ethylengas in feindisperser flüssiger Phase mit einem Blasendurchmesser von maximal 2,0 mm umsetzt, diese feindisperse flüssige Phase mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 1 m/s bei einer Verweildauer von 2,5 bis 25 Sekunden, berechnet auf die flüssige Phase, die Reaktionszone durchströmen läßt, und danach das gebildete hochreine 1,2-Dichlorethan, welches weniger als 500 ppm chlorierte Nebenprodukte enthält, über eine Entspannungsverdampfung gasförmig abzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Blasendurchmesser des Ethylengases kleiner als 1,5 mm ist.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Mischer (1) mit Chloreinleitung (11), einen "Statischen Mischer" (2) mit Ethyleneinleitung (5), ein Entspannungsgefäß (3), eine Umwälzpumpe (6) und einen Wärmetauscher (7), wobei der Mischer (1), der "Statische Mischer" (2), das Entspannungsgefäß (3), die Umwälzpumpe (6) und der Wärmetauscher (7) strömungsmäßig miteinander verbunden sind, das Entspannungsgefäß (3) über

eine Drossel (4) mit einem Kondensator (8) verbunden ist und vom Kondensator (8) eine Produktabflußleitung (9) sowie eine Abgasleitung (10) abgehen.

5

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein "Statischer Mischer" (2) mit schräger Stegumströmung eingesetzt wird.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche im "Statischen Mischer" (2) gelocht, geschlitzt, gezackt und/oder gewellt sind. 10

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche mäandernde Kanäle bilden. 15

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche sich kreuzende Kanäle bilden. 20

8. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem "Statischen Mischer" (2) und dem Entspannungsgefäß (3) eine Druckhaltung (12) angeordnet ist. 25

9. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Entspannungsgefäß (3) 8 bis 12 m oberhalb des "Statischen Mischers" (2) angeordnet ist. 30

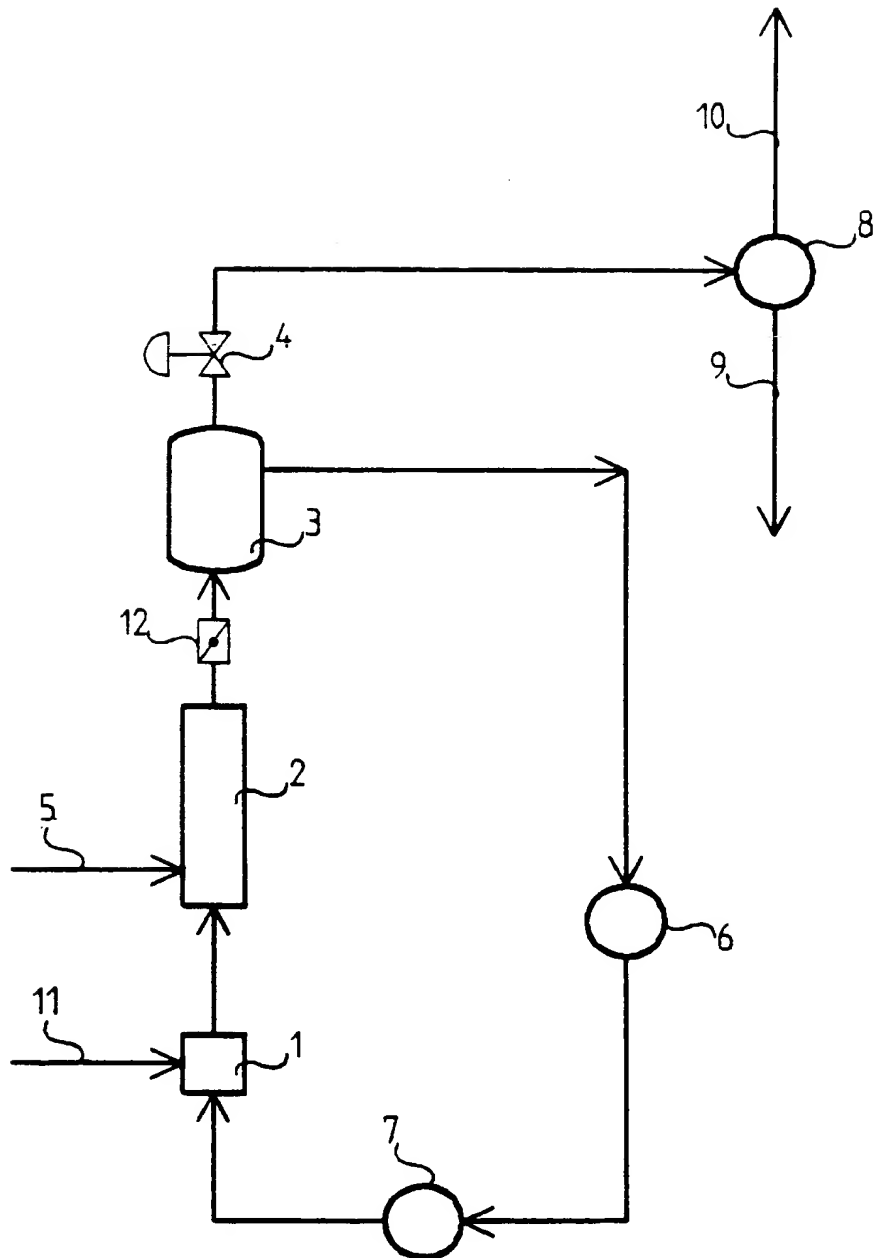
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 2153

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) | | |
| A | DE-C-3 445 896 (DYNAMIT NOBEL) - - - | | C 07 C 19/045 C 07 C 17/02 | | |
| A,D | EP-A-0 111 203 (HOECHST) - - - | | | | |
| A,D | EP-A-0 080 098 (HOECHST) - - - - - | | | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) | | |
| | | | C 07 C | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | | | |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 12 November 91 | Prüfer VAN GEYT J.J.A. | | |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table> | | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | |